

DERWENT-ACC-NO: 1975-11693W

DERWENT-WEEK: 200394

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Itaconic acid citraconic acid prepn - by treating
succinic acid or anhydride with formaldehyde over X or
Y-type zeolite

PATENT-ASSIGNEE: ELECTRO CHEM IND KK[ELED]

PRIORITY-DATA: 1973JP-0015930 (February 8, 1973)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 49101327 A	September 25, 1974	N/A	000	N/A
JP 82016969 B	April 8, 1982	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B01J029/08, C07C051/35 , C07C057/13 , C07C067/34 ,
C07C069/59

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49101327A

BASIC-ABSTRACT:

Itaconic acid (I), citraconic acid (II), and their derivs. are prepd. by treating succinic acid, its esters, or anhydride with H₂CO at 300-500 degrees over X- or Y-type zeolite, which may contain rare-earth, Group IIIA, IVA, VB or VIIB metal ions. In an example, 100 ml zeolite 13X was soaked in 150 ml aq. soln. of LaCl₃, CeCl₃ and NdCl₃ for 2 days, dried, and heated at 350 degrees for 4 hrs. The catalyst was packed into a quartz tube and treated with 18 l./hr. di-Me succinate vapour and 8.7 l./hr. gaseous H₂CO at 450 degrees to give 7.3 g/hr. (I), 6.8 g/hr. (II), 10.3 g/hr. (II) anhydride, and 78 g/hr. unchanged ester, with 93% H₂CO reactivity. Al, Sn, V or Mn was also the metal ion.

DERWENT-CLASS: E17

CPI-CODES: E10-C02E;

BEST AVAILABLE COPY



特許 (特許法第38条但し書) の規定による特許出願 (2)
昭和48年2月 日
特許庁長官 幸夫 殿

1. 発明の名称
イタコン酸、シトラコン酸およびそれらの誘導体の製造法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 (2)
3. 発明者
トウキョウトマダシアサヒ
東京都町田市旭町3-5-1
デンキカガクコウギョウカブシキカイシャ
電気化学工業株式会社中央研究所内
シメイズミ 恒彦 (ほか1名)
4. 特許出願人
トウキョウトチヨダクニウラクチヨウ
東京都千代田区有楽町1-10
デンキカガクコウギョウ
電気化学工業株式会社
代表者 花岡 彌六
5. 添付書類の目録
(1) 明細書 1通
(2) 願書 副本1通

方式
審査
特許
AB.2.

① 日本国特許庁 公開特許公報

⑪特開昭 49-101327
⑬公開日 昭49.(1974) 9.25
⑫特願昭 48-15930
⑫出願日 昭48.(1973) 2.8
審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号 ⑫日本分類
6529.43 16 B632.1
6514.4A 1309111

明 細 書

1. 発明の名称
イタコン酸、シトラコン酸およびそれらの誘導体の製造法
2. 特許請求の範囲
1.コハク酸、コハク酸エステルまたは無水コハク酸とホルムアルデヒドをX型またはY型ゼオライトの存在下、300~500℃で反応させてなるイタコン酸、シトラコン酸およびそれらの誘導体の製造法。
2.コハク酸、コハク酸エステルまたは無水コハク酸とホルムアルデヒドをX型またはY型ゼオライトが含有する金属を希土類、周期律表第Ⅲ族A、第Ⅳ族A、第Ⅴ族Bまたは第Ⅶ族Bの金属とイオン交換した触媒系の存在下、温度300~500℃で反応させることを特徴とするイタコン酸、シトラコン酸およびそれらの誘導体の製造法。
3. 発明の詳細な説明

この発明はコハク酸、コハク酸ジメチルエステル、コハク酸ジエチルエステルまたは無水コハク酸とホルムアルデヒドを加熱下に接触的に反応させイタコン酸、イタコン酸エステル、無水イタコン酸、シトラコン酸、シトラコン酸エステルおよび無水シトラコン酸等の混合物を製造する方法に関する。

イタコン酸、シトラコン酸はポリマーの原料および中間体として用いられており、イタコン酸は主に発酵法で製造され、シトラコン酸はクエン酸、イタコン酸の熱分解、イソブレンの酸化等の方法が考えられていたが、本発明は全く異なる原料を用いてゼオライトの存在下で、イタコン酸、シトラコン酸およびその誘導体を工業的に有利に製造しようとするものである。この種の反応、たとえば酢酸とホルムアルデヒドを反応させ、アクリル酸を製造する例とか、プロピオン酸エステルとホルムアルデヒドを反応させ、メタアクリル酸エステルを製造する例は、多数あるが、二塩基性酸とホルムアルデヒドとを反応させ、不飽和の二塩基

性酸を製造する方法は、脱炭酸が起りやすい事もあつて現在まで、その例は無い。

なお、本発明により、製造されたシトラコン酸及びそのエステル、無水物は、温度150℃付近で、水の存在下で放置しておく、と、定量的にイタコン酸にする事も可能である。

本発明では、反応原料とゼオライトとを300～500℃で接触させて目的物を製造する。ゼオライトの種類としては、X型及びY型が適しており、X型には、10X型、13X型があるがどちらも有効であつた。さらに10X型に含有する Ca^{++} 、13X型に含有する Na^{+} 、Y型に含有する Na^{+} を、希土類金属、周期律表第Ⅲ族A、第Ⅳ族A、第Ⅴ族Bまたは第Ⅵ族Bの金属とイオン交換すると効果が增加する。このうちで特に希土類金属とイオン交換したものが効果が大きい。

反応温度は、300～500℃が適当であり、特に350℃～450℃が良い。

空間速度は、1.0～3,000 hr^{-1} が適当であり特に100～1,000 hr^{-1} が良い。

したゼオライトを直径30mmの石英管に充填し、原料として、37%ホルマリンを使用し、ホルムアルデヒドガス毎時8700CC、コハク酸ジメチルガス毎時18000CCの割合で、導入する。反応温度は450℃である。

この条件で、反応を行つた生成物を捕集して、ガスクロストグラフィー、液体クロストグラフィー、比色分析で分析した結果、未反応コハク酸ジメチル78g/時、イタコン酸23g/時、シトラコン酸68g/時、無水シトラコン酸10.3g/時、を得た。さらにこの時のホルムアルデヒドの反応率は93%であつた。

実施例2

ゼオライト13X型、10～20メッシュ粒1000CCを、 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の10%水溶液200CCに混合し、90℃で12時間攪拌しながらイオン交換を行い、その後純水で水洗いをし、乾燥する。そして350℃で4時間焼成し、反応に用いる。原料としてトリオキサン30%メタノール溶液を使用し、ホルムアルデヒドガスとして毎時9000CCを導入し、コハク酸ジメチルガスは、

原料のホルムアルデヒドは、その水溶液、メタノール溶液、トリオキサン、テトラオキサン、メチラール、パラホルムアルデヒドが好適に使用できる。さらにメタノールの様にホルムアルデヒドに転換し得る原料を使用してもよい。

原料のコハク酸、コハク酸エステル、無水コハク酸とホルムアルデヒドのガス比は、1:1～15:1が適当であるが特に2:1～5:1が良い。又原料のほかに不活性物質例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガス、メタノール、エタノール等のアルコール、炭化水素などで希釈しても良い。

次に実施例を示して本発明の態様を説明する。

実施例1

ゼオライト13X型、10～20メッシュの粒状1000CCを LaCl_3 、 CeCl_3 、 NdCl_3 の10%水溶液1500CCに、室温で混合し、約2日間、イオン交換し、その後、純水で水洗し、乾燥する。この物質を

350℃で4時間焼成し、反応に用いる。焼成

毎時18000CC、さらに不活性ガスとして窒素ガスを毎時5000CC導入する。反応温度400℃。この反応生成物を捕集して分析した結果、未反応コハク酸ジメチル85g/時、イタコン酸6.2g/時、シトラコン酸6.0g/時、無水シトラコン酸7.6g/時を得た。この時のホルムアルデヒドの反応率は81%であつた。

実施例3

ゼオライトY型、直径4mmのタブレット1000CCを、 LaCl_3 、 CeCl_3 の10%水溶液1500CCに混合し、80℃で20時間、イオン交換を行い、その後、純水で水洗いをし、乾燥する。さらに300℃で3時間焼成し、反応に用いる。原料として、トリオキサンの30%メタノール溶液を使用する。原料の割合は、実施例2と同様である。反応温度は、400℃で行つた。この反応生成物を捕集して分析した結果、未反応コハク酸ジメチル76g/時、イタコン酸6.7g/時、シトラコン酸5.9g/時、無水シトラコン酸8.8g/時を得た。さらにこの時のホルムアルデヒド反応率は91%で

あつた。

実施例 4 ~ 11

第1表に示す条件以外は実施例1と同様に実施した結果をあわせて第1表に示す。

第 1 表

No.	ゼオライトの種類	イオン交換金属	反応温度 (°C)	原料ガス量 (CC/Br)	生成物 (g/Br)		
					イタコン酸	シトラコン酸	無水シトラコン酸
4	ゼオライト10X 10000	そのまま 用いた。	400	コヘク酸ジメチル 18,000 トリオキサン 9,000	2.4	1.3	4.3
5	ゼオライト13X 10000	Ba	360	コヘク酸ジメチル 18,000 トリオキサン 9,000	3.2	2.2	6.1
6	ゼオライト13X 10000	V	400	コヘク酸ジメチル 18,000 トリオキサン 9,000	2.5	2.0	5.3
7	ゼオライト13X 10000	Mn	400	コヘク酸ジメチル 18,000 トリオキサン 9,000	4.8	3.0	7.6
8	ゼオライト13X 10000	La, Co, Nd	380	コヘク酸ジエチル 18,000 ホルマリリン 8,700	5.4	5.8	8.7
9	ゼオライト Y 10000	Al	375	コヘク酸ジメチル 21,000 ホルマリリン 7,000	2.6	1.8	4.6
10	ゼオライト Y 10000	Mn	400	コヘク酸ジメチル 21,000 ホルマリリン 7,000	3.3	2.8	5.7
11	ゼオライト13X 10000	La, Co	450	コヘク酸ジメチル 54,000 トリオキサン 10,800	8.8	7.3	14.2

注) o トリオキサンは、30%メタノール溶液 6. 上記以外の発明者

そのガス量は、ホルムアルデヒドとしての
のガス量を示す。

o ホルマリンは、3.7%水溶液を使用した

トウキョウ トマナシ シアラヒマ
東京都町田市旭町3-5-1
デンキ カガクコウギョウ カブシキカイシャ
電気化学工業株式会社中央研究所内
フジ イ チ ユキ
藤 井 千 之

特許出願人 電気化学工業株式会社

代 表 者 花 岡 彌 六

手 続 補 正 書

昭和48年3月30日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示 特願昭48-1593Q

2. 発明の名称 イタコン酸、シトラコン酸およびそれらの誘導体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区有楽町1-10

氏 名 デンキ カガクコウギョウ
電気化学工業株式会社

代表者 花 岡 彌 六

4. 補正命令の日付 自 発

5. 補正により増加する発明の数 0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」

7. 補正の内容

1) 第8頁第1表底10の「コハク酸」の記載を「コハク酸」と訂正する。